

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-327707
(P2000-327707A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	図別記号	F I	データベース* (参考)
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 J 0 1 1
4/649		4/649	4 J 0 2 8
10/00		10/00	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-144083

(22) 出願日 平成11年5月24日 (1999. 5. 24)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 杉村 健司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 森吉 寛孝

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74) 代理人 100075524

弁理士 中嶋 重光 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンのスラリー重合方法

(57) 【要約】

【課題】 高活性で粒子性状に優れたオレフィン系重合体を得られるオレフィンのスラリー重合法。長期的に安定した連続運転を困難にする、重合器内でポリマー塊やシート状物などの発生、および攪拌羽根へのポリマー付着を低減させ、しかも重合活性が低下しない重合方法を提供する。

【解決手段】 (A) オレフィン重合用触媒と、(B) (B-1) ポリアルキレンオキシサイドブロック、(B-2) 高級脂肪酸アミド、(B-3) ポリアルキレンオキシサイド、(B-4) ポリアルキレンオキシサイドアルキルエーテル、(B-5) アルキルジエタノールアミンおよび(B-6) ポリオキシアルキレンアルキルアミンから選ばれる少なくとも1種の化合物との存在下、炭化水素媒体中において、オレフィンを重合してオレフィン系重合体を得るスラリー重合方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)オレフィン重合用触媒と、
(B)(B-1)ポリアルキレンオキサイドブロック、
(B-2)高級脂肪族アミド、
(B-3)ポリアルキレンオキサイド、
(B-4)ポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル、
(B-5)アルキルジエタノールアミンおよび
(B-6)ポリオキシアルキレンアルキルアミンから選ばれる少なくとも1種の化合物との存在下、炭化水素媒体中において、オレフィンを重合して、オレフィン系重合体を製造することを特徴とするオレフィンのスラリー重合方法。

【請求項2】前記(A)オレフィン重合用触媒が、
(A-1)シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物、
(A-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および
(A-3)微粒子担体とからなるオレフィン重合用固体状触媒であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィンのスラリー重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、オレフィンのスラリー重合法に関し、さらに詳しくは、高活性で粒子性状に優れたオレフィン系重合体が得られるオレフィンのスラリー重合法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体は、たとえば、ジルコニウムなどの第4族金属のメタロセン化合物を含む固体触媒と有機アルミニウム成分とからなるメタロセン系固体状触媒の存在下にオレフィンを(共)重合させることによって製造されている。

【0003】ところで、前記のようなメタロセン系固体状触媒の存在下にスラリー重合すると、重合器内でポリマー塊、シート状物などが発生したり、攪拌羽根にポリマーが付着して長期的に安定して連続運転することができなくなることがあり、その改良が望まれていた。

【0004】本発明者らは、このような従来技術に鑑みて検討した結果、特定の界面活性剤を触媒成分として使用することにより、上記のような問題を低減させ、しかも重合活性が低下しないことを見出して本発明を完成するに至った。

【0005】

【発明の目的】本発明は上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、高活性で粒子性状に優れたオレフィン系重合体が得られ、かつ重合器壁の汚れが少なく、長期的に安定して連続運転することができるオレフィン系重合体をスラリー重合方法によって得る方法を提供するものである。

【0006】

【発明の概要】本発明に係るオレフィンのスラリー重合方法は、(A)オレフィン重合用触媒と、(B)(B-1)ポリアルキレンオキサイドブロック、(B-2)高級脂肪族アミド、(B-3)ポリアルキレンオキサイド、(B-4)ポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル、(B-5)アルキルジエタノールアミンおよび(B-6)ポリオキシアルキレンアルキルアミンから選ばれる少なくとも1種の化合物との存在下、炭化水素媒体中において、オレフィンを重合して、オレフィン系重合体を製造することを特徴としている。

【0007】本発明では前記(A)オレフィン重合用触媒は、(A-1)シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物と、(A-2)有機アルミニウムオキシ化合物と、(A-3)微粒子担体とからなる固体状触媒であることが好ましい。

【0008】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィンのスラリー重合法について具体的に説明する。なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0009】本発明に係るオレフィンのスラリー重合法は、(A)オレフィン重合用触媒と、(B)(B-1)ポリアルキレンオキサイドブロック、(B-2)高級脂肪族アミド、(B-3)ポリアルキレンオキサイド、(B-4)ポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル、(B-5)アルキルジエタノールアミンおよび(B-6)ポリオキシアルキレンアルキルアミンから選ばれる少なくとも1種の化合物との存在下に、炭化水素媒体中において、オレフィンを重合している。

【0010】以下、まず本発明で用いられるオレフィン重合用触媒について説明する。

(A)オレフィン重合用触媒

(A)オレフィン重合用触媒としては、周期表第3族ないし第12族から選ばれる遷移金属の化合物を含む触媒成分が挙げられ、周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物が粒子担体に担持された担体担持型のメタロセン系触媒成分、固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなる固体状のチタン系触媒成分、三酸化クロムに酸化し得る任意のクロム化合物をシリカなどの無機酸化物固体に担持させたいわゆるフィリップス触媒成分などが例示される。これらのうちでは、担体担持型のメタロセン系触媒成分が好ましく、特に、(A-1)シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物と、(A-2)有機アルミニウムオキシ化合物と、(A-3)微粒子担体とからなる担体担持型のメタロセン系触媒が好ましい。次に、本発明で好ましく用いられる担体担持型のメタロセン系触媒を形成する各成

分について説明する。

【0011】(A-1)遷移金属化合物

(A-1)シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物としては、下記一般式(I)で表される化合物を例示することができる。



式中、Mは、周期表第4族の遷移金属であり、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムである。

【0012】Lは、遷移金属に配位する配位子(基)であり、少なくとも1個のLは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素数が1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 $-SO_3R$ (ただし、Rはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数1~8の炭化水素基である。)または水素原子である。

【0013】xは、遷移金属の原子価であり、Lの個数を示す。シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基;メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基;インデニル基;4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基;フルオレニル基これらの炭化水素置換体などを例示することができる。これらの基はハロゲン原子、トリアルキルシリル基などが置換していてもよい。

【0014】これらの遷移金属に配位する配位子の中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。上記一般式(I)で表される化合物が、シクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基;イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどのアルキリデン基;シリレン基;ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。また、2個以上のシクロペンタジエニル骨格を有する基は、同一であることが好ましい。

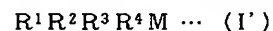
【0015】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、下記のようなものが挙げられる。炭素数が1~12の炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基などのアルキル基;シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基;フェニル基、トリル基などのアリール基;ベンジル基、ネオフ

イル基などのアラルキル基が例示される。

【0016】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示される。アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示される。

【0017】ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。 $-SO_3R$ で表される配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。

【0018】上記一般式(I)で表される化合物は、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(I')で表される。



(式中、Mは、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、 R^1 は、シクロペンタジエニル骨格を有する基であり、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに同一でも異なってもよく、シクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 $-SO_3R$ または水素原子である。)

【0019】本発明では上記一般式(I')において R^2 、 R^3 および R^4 のうち1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷移金属化合物、例えば R^1 および R^2 がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷移金属化合物が好ましく用いられる。この場合、これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルキリデン基、シリレン基、置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。また、 R^3 および R^4 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 $-SO_3R$ または水素原子である。

【0020】以下に、Mがジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジフェニルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナ

ト)、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4,5-アセナフトシクロペンタジエニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-イソプロピル-7-メチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジブロミド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコ

ニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,3-エチルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,3-メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,3-ブチルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,3-ブチルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0021】なお、上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-、i-、sec-、tert-などの異性体を含む。

【0022】また、本発明では上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属またはハフニウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0023】(A-2)有機アルミニウムオキシ化合物
(A-2)有機アルミニウムオキシ化合物として具体的には、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-276807号公報で開示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0024】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、有機アルミニウム化合物と吸着水または結晶水とを反応させる方法。

【0025】(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作用させる方法。

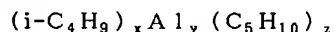
【0026】(3) デカン、ベンゼン、トルエン等の媒

体中でトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド等の有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0027】なお、このアルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0028】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0029】これらのうち、トリアルキルアルミニウムおよびトリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、この有機アルミニウム化合物として、下記一般式



(x, y, z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である)で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0030】上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。アルミノキサンの調製の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化合物とりわけ、塩素化合物、臭素化合物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの

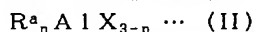
溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

【0031】(A-3)微粒子状担体

(A-3)微粒子状担体として具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、もしくはこれらを含む混合物、たとえば SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-MgO などの無機担体、またはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体を挙げることができる。

【0032】このような(A-3)微粒子状担体は、平均粒径が、 $1 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $10 \sim 200 \mu m$ の範囲にあることが望ましい。本発明で好ましく用いられる担体担持型のメタロセン系触媒は、前記(A-1)シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物と、前記(A-2)有機アルミニウムオキシ化合物と、前記(A-3)微粒子状担体を必須成分として含有しているが、必要に応じて(C)有機アルミニウム化合物を含有していてもよい。

【0033】このような(C)有機アルミニウム化合物としては、たとえば下記一般式(II)で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



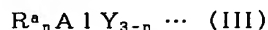
(式中、 R^a は炭素原子数1～12の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子または水素原子を示し、 n は1～3である。)

【0034】上記一般式(II)において、 R^a は炭素原子数1～12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0035】このような有機アルミニウム化合物(C)としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、

エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0036】また有機アルミニウム化合物(C)として、下記一般式(III)で表される化合物を用いることもできる。



(式中、 R^a は上記と同様であり、 Y は $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^e_2$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)AlR^h_2$ 基であり、 n は1~2であり、 R^b 、 R^c 、 R^d および R^h はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^e は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^f および R^g はメチル基、エチル基などである。)

【0037】このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

(1) $R^a_n Al (OR^b)_{3-n}$ で表される化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、

(2) $R^a_n Al (OSiR^c_3)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2 Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al (OSiEt_3)$ など；

(3) $R^a_n Al (OAlR^d_2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2 Al OAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al OAl (iso-Bu)_2$ など；

(4) $R^a_n Al (NR^e_2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Me_2 Al NEt_2$ 、 $Et_2 Al NHMe$ 、 $Me_2 Al NHEt$ 、 $Et_2 Al N (SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al N (SiMe_3)_2$ など；

(5) $R^a_n Al (SiR^f_3)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $(iso-Bu)_2 Al SiMe_3$ など；

(6) $R^a_n Al (N(R^g)AlR^h_2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2 Al N (Me) Al Et_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al N (Et) Al (iso-Bu)_2$ など。

上記一般式(II)または(III)で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式 $R^a_3 Al$ 、 $R^a_n Al (OR^b)_{3-n}$ 、 $R^a_n Al (OAlR^d_2)_{3-n}$ で表わされる化合物が好ましく、特に R^a がイソアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が好ましい。

【0038】担体担持型メタロセン系触媒

本発明で好ましく用いられる担体担持型のメタロセン系触媒は、前記(A-1)シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物と、前記(A-2)有機アルミニウムオキシ化合物と、前記(A-3)微粒子状担体と、

必要に応じて前記(C)有機アルミニウム化合物とから形成されている。

【0039】このような担体担持型メタロセン系触媒は、(A-1)シクロペンタジエニル骨格を有する周期表第4族の遷移金属化合物と、(A-2)有機アルミニウムオキシ化合物と、(A-3)微粒子状担体と、必要に応じて(C)有機アルミニウム化合物とを混合接触させることにより調製することができる。各成分の接触順序は任意に選ばれる。

【0040】担体担持型メタロセン系触媒の調製に用いられる不活性炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げるができる。

【0041】担体担持型メタロセン系触媒を調製するに際して、(A-1)遷移金属化合物は遷移金属原子換算で、(A-3)微粒子状担体1g当り、通常0.001~1.0ミリモル、好ましくは0.005~0.5ミリモルの量で用いられ、(A-2)有機アルミニウムオキシ化合物はアルミニウム原子換算で、通常0.1~100ミリモル、好ましくは0.5~20ミリモルの量で用いられる。

(C)有機アルミニウム化合物を用いる場合は、(A-3)微粒子状担体1g当り、通常0.001~1000ミリモル、好ましくは2~500ミリモルの量で用いられる。

【0042】上記各成分を混合接触させる際の温度は、通常-50~150℃、好ましくは-20~120℃であり、接触時間は1~1000分間、好ましくは5~600分間である。

【0043】このようにして得られる担体担持型メタロセン系触媒は、(A-3)微粒子状担体1g当たり、(A-1)遷移金属化合物が遷移金属原子換算で約 5×10^{-6} ~ 10^{-3} モル、好ましくは 10^{-5} ~ 3×10^{-4} モルの量で担持され、(A-2)有機アルミニウムオキシ化合物(必要に応じて(C)有機アルミニウム化合物を用いる場合は、そのアルミニウムも含めて)がアルミニウム原子換算で約 10^{-3} ~ 10^{-1} モル、好ましくは 2×10^{-3} ~ 5×10^{-2} モルの量で担持されていることが望ましい。

【0044】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、オレフィンが予備重合されていてよい。予備重合触媒は、前記(A)オレフィン重合用触媒と、必要に応じて前記(C)有機アルミニウム化合物と、(D)予備重合により生成するオレフィン重合体とから形成されている。

【0045】上記のような予備重合触媒は、前記(A-1)遷移金属化合物と、前記(A-2)有機アルミニウムオキシ

化合物と、前記(A-3)微粒子状担体と、必要に応じて前記(C)有機アルミニウム化合物と、(D)予備重合により生成するオレフィン重合体とから形成されていることが好ましい。

【0046】このような予備重合触媒を調製する方法としては、例えば(A-1)遷移金属化合物と、(A-2)有機アルミニウムオキシ化合物と、(A-3)微粒子状担体とを不活性炭化水素溶媒中またはオレフィン媒体中で混合接触させて得られる固体触媒成分に、少量のオレフィンを予備重合する方法がある。

【0047】なお、予備重合時に(C)有機アルミニウム化合物を用いることができる。予備重合触媒の調製に用いられる不活性炭化水素溶媒としては、前記担体担持型メタロセン系触媒を調製する際に用いられる不活性炭化水素溶媒と同様のものが挙げられる。

【0048】予備重合時に用いられるオレフィンは、エチレンを100～0モル%、プロピレンを0～49モル%および炭素原子数が4以上のオレフィンを0～100モル%の範囲、好ましくはエチレンを100～0モル%、プロピレンを0～20モル%および炭素原子数が4以上のオレフィンを0～100モル%の範囲、より好ましくはエチレンを100～20モル%、プロピレンを0～20モル%および炭素原子数が4以上のオレフィンを0～80モル%の範囲、特に好ましくはエチレンを100～20モル%および炭素原子数が4以上のオレフィンを0～80モル%の範囲で含有していることが望ましい。

【0049】炭素原子数が4以上のオレフィンとして具体的には、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が4～20の α -オレフィンが挙げられる。

【0050】さらに、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエン類などを用いることもできる。

【0051】予備重合触媒を調製するに際して、(A-1)遷移金属化合物は遷移金属原子換算で、(A-3)微粒子状担体1g当り、通常0.001～1.0ミリモル、好ましくは0.005～0.5ミリモルの量で用いられ、(A-2)有機アルミニウムオキシ化合物はアルミニウム原子換算で、通常0.1～100ミリモル、好ましくは0.5～20ミリモルの量で用いられる。(C)有機アルミニウム化合物を用いる場合は、(A-3)微粒子状担体1g当り、通常0.001～1000ミリモル、好ましくは0.01～500ミリモルの量で用いられる。

【0052】上記のようにして得られた予備重合触媒は、(A-3)微粒子状担体1g当たり、(A-1)遷移金属化合

物が遷移金属原子換算で約 $5 \times 10^{-6} \sim 10^{-3}$ モル、好ましくは $10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4}$ モルの量で担持され、(A-2)有機アルミニウムオキシ化合物がアルミニウム原子換算で約 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルの量で担持され、予備重合により生成するオレフィン重合体(D)が、約0.1～500g、好ましくは0.3～300g、特に好ましくは1～100gの量で担持されていることが望ましい。

【0053】なお、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にも重合に有用な他の成分を含むことができる。このような本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、優れた重合活性でオレフィンを重合させることができる。

【0054】次に、本発明で用いられる化合物(B)について説明する。

(B-1)ポリアルキレンオキサイドブロック

本発明で用いられる(B-1)ポリアルキレンオキサイドブロックは、一般的に非イオン性界面活性剤として用いられるものであり、従来公知のポリアルキレンオキサイドブロックであれば何ら制限なく使用できる。

ポリアルキレンオキサイドブロックとしては、一般式 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c\text{H}$

で表されるポリエチレンオキサイドーポリプロピレンオキサイドーポリエチレンオキサイドブロックが好ましく挙げられる。

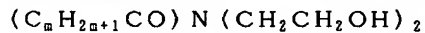
【0055】上記一般式中 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ で表されるオキシエチレン単位の平均連鎖長を示すmは、1～30、好ましくは1～20、より好ましくは1～10の範囲であることが望ましく、pは、1～30、好ましくは1～20、より好ましくは1～10の範囲であることが望ましく、 $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})$ で表されるオキシプロピレン単位の平均連鎖長を示すnは、2～50、好ましくは3～45、より好ましくは4～40の範囲であることが望ましい。

【0056】また、ポリアルキレンオキサイドブロックとして好適なものとして、一般式 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_a-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_c\text{H}$ で表されるポリプロピレンオキサイドーポリエチレンオキサイドーポリプロピレンオキサイドブロックが挙げられる。

【0057】上記一般式中 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ で表されるオキシエチレン単位の平均連鎖長を示すbは、1～50、好ましくは1～40、より好ましくは2～30の範囲であることが望ましく、 $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})$ で表されるオキシプロピレン単位の平均連鎖長を示すaは、2～30、好ましくは3～25、より好ましくは4～20の範囲であることが望ましく、cは、2～30、好ましくは3～25、より好ましくは4～20の範囲であることが望ましい。

【0058】(B-2)高級脂肪酸アミド

本発明で用いられる(B-2)高級脂肪酸アミドは、一般的に非イオン性界面活性剤として用いられるものであり、従来公知の高級脂肪酸アミドであれば何ら制限なく使用できる。高級脂肪酸アミドとしては、一般式

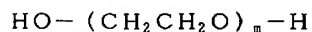


で表されるアルキルジエタノールアミドが好ましく用いられる。上記一般式中($C_m H_{2m+1}$)で表されるアルキル基の炭素原子数を示すmは、1~30、好ましくは6~20、より好ましくは8~18の範囲であることが望ましい。

【0059】高級脂肪酸アミドとして具体的には、例えばラウリルジエタノールアミド、セチルジエタノールアミド、ステアリルジエタノールアミド、オクチルジエタノールアミド、ノニルジエタノールアミド、sec-ラウリルジエタノールアミドなどが挙げられる。これらのなかではラウリルジエタノールアミドが好ましい。

【0060】(B-3)ポリアルキレンオキシサイド

本発明で用いられる(B-3)ポリアルキレンオキシサイドは、従来公知のポリアルキレンオキシサイドであれば何ら制限なく使用できる。ポリアルキレンオキシサイドとして好適なものとしては、



で表されるポリエチレンオキシサイド、



で表されるジオール型のポリプロピレンオキシサイドおよび $R^1 OCH_2 CHOR^2 CH_2 OR^3$ ($R^1 = -(CH_2 CH(CH_3) O)_{p_1} H$, $R^2 = -(CH_2 CH(CH_3) O)_{p_2} H$, $R^3 = -(CH_2 CH(CH_3) O)_{p_3} H$,)

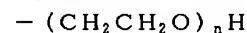
で表されるトリオール型のポリプロピレンオキシサイドが挙げられる。上記ポリエチレンオキシサイドの平均重合度を示すmは、2~40、好ましくは3~30、より好ましくは4~20の範囲であることが望ましく、ジオール型のポリプロピレンオキシサイドの平均重合度を示すnは、2~80、好ましくは3~70、より好ましくは4~60の範囲であることが望ましく、トリオール型のポリプロピレンオキシサイドの平均重合度を示すP1、P2、P3は同じであっても異なってもよく、2~80、好ましくは2~70、より好ましくは2~60の範囲であることが望ましい。

【0061】ポリアルキレンオキシサイドとしては、上記のポリエチレンオキシサイドやポリプロピレンオキシサイド以外に、例えば、エチレンオキシサイドとプロピレンオキシサイドとがランダムに共重合したポリアルキレンオキシサイドも好ましく用いられる。また、ポリアルキレンオキシサイドとして好適なものとして、グリセリン、トリメチロールプロパン、などの多価アルコール類にアルキレンオキシサイドを付加して得られるポリオキシアルキレンポリオールが挙げられる。ポリオキシアルキレンポリオールとしては、多価アルコール類の1官能基数に対してエ

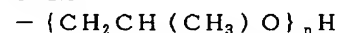
チレンオキシサイドが、2~30モル、好ましくは3~20モル、より好ましくは4~8モル付加するもの、または多価アルコール類の1官能基数に対してプロピレンオキシサイドが、2~30モル、好ましくは3~20モル、より好ましくは4~8モル付加するものが望ましい。

【0062】(B-4)ポリアルキレンオキシサイドアルキルエーテル

本発明で用いられる(B-4)ポリアルキレンオキシサイドアルキルエーテルは、一般的に非イオン性界面活性剤として用いられるものであり、従来公知のポリアルキレンオキシサイドアルキルエーテルであれば何ら制限なく使用できる。ポリアルキレンオキシサイドアルキルエーテルとして好適なものとしては、

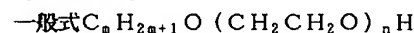


または

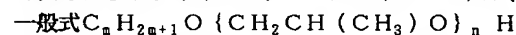


を有するエーテル化合物が挙げられ、具体的には、下記のような化合物などを例示できる。

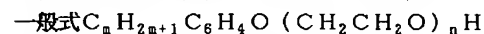
【0063】



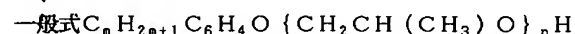
で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル、



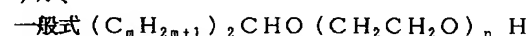
で表されるポリオキシプロピレンアルキルエーテル、



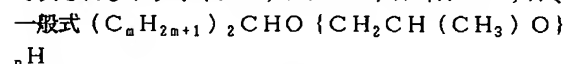
で表されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、



で表されるポリオキシプロピレンアルキルフェニルエーテル、



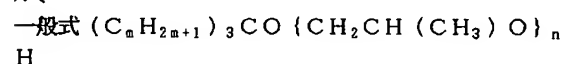
で表されるポリオキシエチレンsec-アルキルエーテル、



で表されるポリオキシプロピレンsec-アルキルエーテル、



で表されるポリオキシエチレン tert-アルキルエーテル、



で表されるポリオキシプロピレン tert-アルキルエーテル。

【0064】上記一般式中($C_m H_{2m+1}$)で示されるアルキル基の炭素原子数を示すmは、1~30、好ましくは6~20、より好ましくは8~18の範囲であることが望ましい。また、($CH_2 CH_2 O$)で表されるオキシエチレン単位の平均連鎖長を示すnは、2~40、好ましくは3~30、より好ましくは4~20の範囲であることが望ましく、($CH_2 CH(CH_3) O$)で表されるオキシプロピレン単位の平均連鎖長を示すnは、2~8

0、好ましくは3~70、より好ましくは4~60であることが望ましい。

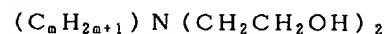
【0065】このような上記一般式で表されるエーテル化合物のうち、ポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンエチレンオクチルエーテル、ポリオキシプロピレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシプロピレンsec-ラウリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンsec-ラウリルエーテルなどが好ましく、特にこれらの化合物のうちオキシプロピレン単位の繰返し単位数が4~60である化合物およびオキシエチレン単位の繰返し単位数が4~10である化合物が好ましい。

【0066】ポリアルキレンオキサイドアルキルエーテルとしては、上記のようなポリエチレンオキサイドアルキルエーテルやポリプロピレンオキサイドアルキルエーテル以外に、ポリアルキレンオキサイド部分が、例えば、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのランダム共重合体あるいはブロック共重合体であるポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル化合物も好ましく用いられる。

【0067】(B-5)アルキルジエタノールアミン

本発明で用いられる(B-5)アルキルジエタノールアミンは、一般的に非イオン性界面活性剤として用いられるものであり、従来公知のアルキルジエタノールアミンであれば何ら制限なく使用できる。

【0068】アルキルジエタノールアミンとしては、一般式



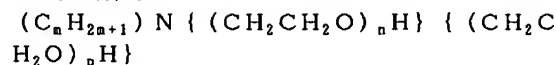
で表されるものが挙げられる。上記一般式中($C_m H_{2m+1}$)で示されるアルキル基の炭素原子数を示すmは、1~30、好ましくは6~20、より好ましくは8~18の範囲であることが望ましい。アルキルジエタノールアミンとして具体的には、例えばラウリルジエタノールアミン、セチルジエタノールアミン、ステアリルジエタノールアミン、オクチルジエタノールアミン、ノニルジエタノールアミン、sec-ラウリルジエタノールアミンなどが挙げられる。これらのなかではラウリルジエタノールアミンが好ましい。

【0069】(B-6)ポリオキシアルキレンアルキルアミン

本発明で用いられる(B-6)ポリオキシアルキレンアルキルアミンは、一般的に非イオン性界面活性剤として用いられるものであり、従来公知のポリオキシアルキレンアルキルアミンであれば何ら制限なく使用できる。

【0070】ポリオキシアルキレンアルキルアミンとし

ては、一般式



で表されるポリオキシエチレンアルキルアミンが挙げられる。上記一般式中($C_m H_{2m+1}$)で示されるアルキル基の炭素原子数を示すmは、1~30、好ましくは6~20、より好ましくは8~18の範囲であることが望ましく、($CH_2 CH_2 O$)で表されるオキシエチレン単位の平均連鎖長を示すnおよびpは同じであっても異なってもよく、2~40、好ましくは2~30、より好ましくは2~20の範囲であることが望ましい。

【0071】上記のような化合物(B)のうち、(B-1)ポリアルキレンオキサイドブロック、(B-3)ポリアルキレンオキサイド、(B-4)ポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル、(B-5)アルキルジエタノールアミン、(B-6)ポリオキシアルキレンアルキルアミンが好ましく用いられ、(B-1)ポリアルキレンオキサイドブロック、(B-3)ポリアルキレンオキサイド、(B-4)ポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル、(B-6)ポリオキシアルキレンアルキルアミンがより好ましく用いられ、(B-1)ポリアルキレンオキサイドブロック、(B-3)ポリアルキレンオキサイドが特に好ましく用いられる。

【0072】本発明では、上記のような(A)オレフィン重合用触媒と化合物(B)の存在下、スラリー重合法により、オレフィンを重合する。

【0073】重合時に用いられるオレフィンは、エチレンを100~0モル%、プロピレンを0~49モル%および炭素原子数が4以上のオレフィンを0~100モル%の範囲、好ましくはエチレンを100~0モル%、プロピレンを0~20モル%および炭素原子数が4以上のオレフィンを0~100モル%の範囲、より好ましくはエチレンを100~20モル%、プロピレンを0~20モル%および炭素原子数が4以上のオレフィンを0~80モル%の範囲、特に好ましくはエチレンを100~20モル%および炭素原子数が4以上のオレフィンを0~80モル%の範囲で含有していることが望ましい。

【0074】炭素原子数が4以上のオレフィンとして具体的には、前記予備重合時に用いられる炭素原子数が4以上のオレフィンと同様のものが挙げられる。

【0075】スラリー重合に用いられる不活性化炭化水素媒体としては、前記担体担持型メタロセン系触媒を調製する際に用いられる不活性化炭化水素溶媒と同様のものが挙げられる。これらの不活性化炭化水素溶媒のうちでは脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素が好ましい。

【0076】重合に際してオレフィン重合用触媒は、第4族遷移金属化合物(A-1)中の遷移金属原子に換算して、重合容積1リットル当たり通常 10^{-8} ~ 10^{-3} モル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-4} モルの量で用いられることが望ましい。有機アルミニウムオキシ化合物(A-2)はアルミニウム原子換算で、第4族遷移金属化合物(A-1)中の

遷移金属原子1モル当り、10～500モル、好ましくは20～200モルの量で用いられることが望ましい。

【0077】化合物(B)は、重合容積1リットル当り、通常0.1～500mg、好ましくは0.2～200mg、特に好ましくは0.5～100mgの量で用いられることが望ましい。重合の際には、必要に応じて、(A-3)微粒子担体に担持されていない(A-2)有機アルミニウムオキシ化合物および/または(C)有機アルミニウム化合物を用いることができ、アルミニウム原子換算で、重合容積1リットル当り、通常 10^{-3} モル以下、好ましくは 5×10^{-4} モル以下、より好ましくは 2×10^{-4} モル以下の量で用いられることが望ましい。

【0078】オレフィンの重合温度は、通常-50～100℃、好ましくは0～90℃の範囲であることが望ましい。また、重合圧力は、通常、常圧～100kg/cm²、好ましくは常圧～50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うこともできる。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在さ

せるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することができる。

【0079】

【発明の効果】本発明に係るオレフィンのスラリー重合法は、粒子性状に優れたオレフィン系重合体が高い重合活性で得られ、かつ重合器壁の汚れが少ない。

【0080】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0081】なお、本実施例においてオートクレープ器壁状態評価点は下記のようにして行った。

【0082】

○ … オートクレープの器壁等にポリマーの付着が認められなかった

× … オートクレープの器壁等にポリマーの付着が認められた

なお、本実施例におけるスラリー重合方法の概略は下記の通りである。

ヘプタン エチレン ヘキセン-1 触媒(1)-1 触媒(1)-2 化合物(B) エチレン加圧
↓ ↓ ↓ ↓ 約10分 ↓ ↓ 80℃×90分
----->

即ち、重合容器にヘプタンを装入し、系内をエチレンで置換した後、ヘキセン-1と重合触媒(1)-1とする)を装入し、約10分間保持した。その後、再び重合触媒(1)-2とする)を装入し、化合物(B)を添加した。系内をエチレンで加圧し、昇温して重合を行った。通常の重合は、スカベンジャーとして、上図で触媒(1)-1のところトリイソブチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウムを使用するが、アルキルアルミニウム自身が帯電防止剤としても働くため、化合物(B)(帯電防止剤)の評価ができない。そこで、本実施例では、アルキルアルミニウムの代わりに、触媒(1)をスカベンジャーとして使用している。上図で触媒(1)-1を使用しなければ、ポリマー収量は極端に少なくなる。触媒(1)-2の一部活性点が系中の不純物で失活するため、上図で触媒(1)-2を使用しなければ、ポリマーはほとんど得られない。触媒(1)-1に含まれるアルミニウム(アルミノキサン由来)のほとんどすべてがスカベンジャーとして働き、触媒(1)-1の活性点のほとんどが失活するためである。

【0083】(実施例1)

固体触媒成分(a)の調製

250℃で10時間乾燥したシリカ10kgを、154リットルのトルエンに懸濁した後、0℃まで冷却した。その後、この懸濁液に、メチルアミノキサンのトルエン溶液(A1=1.52モル/リットル)50.5リットルを1時間かけて滴下した。この際、系内の温度を0～5℃の範囲に保った。引続き0℃で30分間反応させ、次いで1.5時間かけて95℃まで昇温し、その温度で

4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄液をデカンテーション法により除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで2回洗浄した後、トルエン100リットルで再懸濁し、全量を160リットルとした。

【0084】このようにして得られた懸濁液に、ビス(1,3-n-ブチルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(Zr=25.7ミリモル/リットル)22.0リットルを80℃で30分間かけて滴下し、さらに80℃で2時間反応させた。その後、上澄液を除去し、ヘキサンで2回洗浄することにより、固体触媒成分1g当り3.2mgのジルコニウムを含有する固体触媒成分(a)を得た。

【0085】予備重合触媒(b)の調製

十分に窒素置換した350リットルの反応器に、上記で調製した固体触媒成分7.0kgとヘキサンを装入し、全容積を285リットルにした。系内を10℃まで冷却した後、エチレンを8Nm³/hの流量で5分間ヘキサン中に吹き込んだ。この間、系内の温度は、10～15℃に保持した。その後、エチレンの供給を停止し、トリイソブチルアルミニウムを2.4モルおよび1-ヘキセンを1.2kg装入した。系内を密閉系にした後、8Nm³/hの流量でエチレンの供給を再度開始した。15分後、エチレンの流量を2Nm³/hに下げ、系内の圧力を0.8kg/cm²-Gにした。この間に、系内の温度は35℃まで上昇した。その後、系内の温度を32～35℃に調節しながら、エチレンを4Nm³/hの流量で

3. 5時間供給した。この間、系内の圧力は0. 7～0. 8 kg/cm²-Gに保持されていた。次いで、系内を窒素により置換を行った後、上澄み液を除去し、ヘキサンで2回洗浄した。このようにして固体触媒成分1 g当たり3 gのポリマーが予備重合された予備重合触媒(b)を得た。この予備重合したポリマーの極限粘度[η]は2. 1 dl/gであり、1-ヘキセンの含量は4. 8重量%であった。

【0086】重合

充分に窒素置換した内容積1リットルのステンレス製オートクレーブにヘプタン500 mlを装入し、系内をエチレンで置換した後、1-ヘキセン20 ml、上記で調製した予備重合触媒(b) 0. 28 gを装入し、室温で10分間保持した。その後、エバン750(第一工業製薬製、ポリアルキレンオキサイドブロック) 7. 5 mg、上記で調製した予備重合触媒(b) 0. 38 gを装入し、系内の温度を70℃に昇温した。次いで、エチレンを導入することにより重合を開始した。その後、連続的にエチレンを供給しながら、8 kg/cm²-G、80℃の重合条件で1. 5時間重合を行った。逡過によりポリマーを回収し、減圧下、80℃で一晩乾燥することにより、メルトフローレートが0. 12 g/10分であり、密度が0. 926 g/cm³であり、嵩比重が0. 42 g/cm³であるエチレン・1-ヘキセン共重合体208 gを得た。また、重合器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。

【0087】(実施例2～19)

重合

実施例1の重合において、エバン750(第一工業製薬製)の代わりに表1に示す化合物(B)を用いたこと以外は実施例1と同様にしてエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。いずれの場合も、重合終了後の重合器壁や攪拌羽根へのポリマーの付着は認められなかった。結果を表1に示す。

(比較例1)

重合

実施例1の重合において、エバン750(第一工業製薬製)を用いなかったこと以外は実施例1と同様にしてエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。重合終了後の重合器壁や攪拌羽根には多量のポリマーの付着が認められた。結果を表1に示す。

【0088】なお、表1中の表示は下記の通りである。

(B-1) ポリアルキレンオキサイドブロック、(B-2) 高級脂肪酸アミド、(B-3) ポリアルキレンオキ

サイド、(B-4) ポリアルキレンオキサイドアルキルエーテル、(B-5) アルキルジエタノールアミンおよび(B-6) ポリオキシアルキレンアルキルアミン

(注1) 第一工業製薬製 エバン750 平均分子量4000

エチレンオキサイド部分2000 プロピレンオキサイド部分2000

(注2) 第一工業製薬製 エバン720 平均分子量2500

エチレンオキサイド部分500 プロピレンオキサイド部分2000

(注3) 第一工業製薬製 エバン710 平均分子量2220

エチレンオキサイド部分220 プロピレンオキサイド部分2000

(注3) 第一工業製薬製 エバン420 平均分子量1500

エチレンオキサイド部分300 プロピレンオキサイド部分1200

(注5) 第一工業製薬製 エバン410 平均分子量1330

エチレンオキサイド部分130 プロピレンオキサイド部分1200

(注6) 和光純薬工業製 平均分子量1000

(注7) 和光純薬工業製 平均分子量3000

(注8) 和光純薬工業製 平均分子量1000

(注9) 和光純薬工業製 平均分子量3000

(注10) 和光純薬工業製 平均分子量3000

(注11) Aldrich製 平均分子量2000 Poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)

平均分子量(Average Mn ca.2,000 50wt% ethylene glycol)

(注12) Aldrich製 平均分子量2500 Poly(ethylene glycol-co-propylene glycol)

平均分子量(Average Mn ca.2,500 75wt% ethylene glycol)

(注13) Aldrich製 平均分子量1700 Poly(ethylene glycol-co-propylene glycol)monobutyl ether

平均分子量(Average Mn ca.1,700 50wt% ethylene glycol)

【表1】

表 1		非水性界面活性剤 の名称						
	種類	(mg)	収量 (g)	MFR (g/10分)	密度 (g/cm ³)	減比重 (g/cm ³)	オートクレーフ 腐食状態評点	
実施例 1	エバン 750 (第一工業製薬) (注 1)	(B-1)	5.0	208	0.12	0.926	0.42	○
実施例 2	エバン 720 (第一工業製薬) (注 2)	(B-1)	5.0	208	0.11	0.927	0.40	○
実施例 3	エバン 710 (第一工業製薬) (注 3)	(B-1)	10.0	196	0.12	0.928	0.40	○
実施例 4	エバン 420 (第一工業製薬) (注 4)	(B-1)	4.0	175	0.13	0.926	0.39	○
実施例 5	エバン 410 (第一工業製薬) (注 5)	(B-1)	10.0	164	0.13	0.928	0.38	○
実施例 6	エバン U-102 (第一工業製薬)	(B-1)	10.0	183	0.13	0.927	0.39	○
実施例 7	ケミスタット 2500 (三洋化成)	(B-2)	25.0	58	0.14	0.928	0.30	○
実施例 8	ポリエチレングリコール 1000 (注 6)	(B-3)	15.0	185	0.12	0.928	0.38	○
実施例 9	ポリエチレングリコール 4000 (注 7)	(B-3)	10.0	114	0.13	0.927	0.40	○
実施例 10	ポリプロピレングリコール ジオール型 (注 8)	(B-3)	15.0	170	0.12	0.928	0.37	○
実施例 11	ポリプロピレングリコール ジオール型 (注 9)	(B-3)	10.0	167	0.12	0.928	0.39	○
実施例 12	ポリプロピレングリコール トリオール型 (注 10)	(B-3)	10.0	194	0.12	0.928	0.40	○
実施例 13	PPG-ブロッカー-PEG-ブロッカー-PPG (注 11)	(B-3)	2.5	191	0.12	0.927	0.44	○
実施例 14	P (EG-co-PG) (注 12)	(B-3)	5.0	166	0.13	0.927	0.44	○
実施例 15	P (EG-co-PG) モノブチルエーテル (注 13)	(B-4)	5.0	203	0.11	0.928	0.43	○
実施例 16	エマルゲン 108 (花王製)	(B-4)	10.0	67	0.13	0.928	0.32	○
実施例 17	エマルゲン LS-110 (花王製)	(B-4)	10.0	120	0.13	0.928	0.35	○
実施例 18	エレクトロストリッパー-EA (花王製)	(B-5)	10.0	174	0.12	0.927	0.35	○
実施例 19	アミート 105 (花王製)	(B-6)	7.5	124	0.13	0.928	0.38	○
比較例 1	—	—	—	209	0.13	0.926	0.42	×

フロントページの続き

(72)発明者 筒井 俊之
山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号
三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J011 EA03 EA06 JB22 JB25
4J028 AA01A AB01A AC01A AC08A
AC10A AC26A AC28A BA00A
BA01B BB00A BB01B BC25B
CA25C CA26C CA27C CA28C
CB08C CB09C CB63C CB66C
EB02 EB04 EB07 EC01 EC02
EC04 FA02